

**PHOTOPOLYMER COMPOSITION**

Patent number: JP9309944  
Publication date: 1997-12-02  
Inventor: KOTOU HIROTAKA  
Applicant: AJINOMOTO KK  
Classification:  
- International: G03F7/027; C08G59/40; C08F2/50;  
C08G59/62; C09D11/00; C09D11/10;  
G03F7/32; H05K3/00

- european:

Application number: JP19960127125 19960522

Priority number(s): JP19960127125 19960522

第93101933 號初審引證附件

Report a data error here

**Abstract of JP9309944**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photopolymer composition which can be developed with a water-based developing solution by using a photosensitive oligomer (A) having a phenolic hydroxyl group and an acrylic group in the molecule, an epoxy compound (B), a radical photopolymerization initiator (C) and a cationic photopolymerization initiator (D) as the essential components. **SOLUTION:** Component A is not particularly limited so far as it is soluble in an aqueous alkali solution. It is exemplified by a novolac resin or a polyvinylphenol resin. Component B used may be a known epoxy resin and is exemplified by a bisphenol A epoxy resin. Component C is exemplified benzoin, benzil or a mixture of at least two compounds. Its amount of use is 0.05-25wt.% based on the composition. Component D is exemplified by diphenyliodonium hexafluoroantimonate and is used in an amount of 0.05-25wt.% based on the composition. When this composition is used as a solder resist, it is mixed with a diluent to form an ink, and this ink is applied to the entire surface of a printed wiring board on which a circuit has been formed.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309944

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	NKE		C 0 8 G 59/40	NKE
C 0 8 F 2/50	MDP		C 0 8 F 2/50	MDP
C 0 8 G 59/62	N J F		C 0 8 G 59/62	N J F
C 0 9 D 11/00	PTE		C 0 9 D 11/00	PTE
11/10	PTK		11/10	PTK
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-127125

(22)出願日 平成8年(1996)5月22日

(71)出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(72)発明者 小藤 浩哉

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
素株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】有機溶剤を使用しない水系の現像液で現像可能で、高感度な感光性樹脂組成物を提供し、且つ耐メッキ性、耐ブレッシャークッカー性など諸性能に優れたレジストインキを提供する。

【構成】次のA、B、C、Dの4成分を必須成分とする感光性樹脂組成物

(A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

- (B) エポキシ化合物
- (C) ラジカル重合開始剤
- (D) 光カチオン重合開始剤

を必須成分とする感光性樹脂組成物

【請求項2】 (A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

- (B) エポキシ化合物
- (C) ラジカル重合開始剤
- (D) 光カチオン重合開始剤
- (E) 希釈剤

を必須成分とするレジストインキ

【請求項3】 (A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

- (B) エポキシ化合物
- (C) ラジカル重合開始剤
- (D) 光カチオン重合開始剤

を必須成分とする感光性樹脂組成物を照射及び熱処理して得られた硬化物を構成成分とするプリント配線板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、露光、現像によるパターン形成可能な感光性樹脂組成物、およびそれを使用したレジストインキに関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、高性能化によって、それに使用されるプリント配線板も高密度化されてきた。従ってプリント配線板に使用される材料も、より微細な加工性が求められるようになり、従来スクリーン印刷等によっていたものが、露光、現像によってパターンニングできる材料に置き変わりつつある。ソルダーレジストにおいても近年はいわゆる写真現像型の物が多く使用されており、特に作業環境の保全、公害防止の観点からアルカリ現像型の物が主流となっている。これに関する技術は特開昭61-243869等多くの文献によりすでに公知の物となっている。しかしながら従来のソルダーレジストは、単に部品実装時のハンダ耐熱性と実装後の絶縁性をそなえていれば使用可能であったが、最近ではプリント配線板の製造方法の進歩、及びその利用分野の広がりからより多くの要求性能を満たす必要がでてきた。具体的に述べると、まず回路の酸化防止や、ICを直接実装するときのボンディングのために金メッキ処理が行われ、メッキ液に対する耐性が必要になっている。特に良質のメッキ皮膜が得られる強アルカリ性の金メッキ液に対し耐久性を得るのは困難とされている。さらにICのパッケージの低コスト化のためプリント配線板を利用したものが開発されているが、ここに用いるソルダーレジストとしてはプレッシャークッカーテストの様な

厳しい環境下での耐性が要求されている。またソルダーレジストを多層板の層間絶縁材として利用するビルドアッププロセスによるプリント配線板の製造方法（例えば特開平4-148590）が提案されているが、この場合従来よりも高い絶縁性、耐熱性が要求とされている。しかしながら従来のソルダーレジストはこれらの諸特性に於いて満足なものではなく、これらの新規な技術の実用化に於いて上記諸特性に優れたソルダーレジストが強く求められている。これらの状況から発明者等は特開平7-56336においてフェノール性水酸基を有する化合物と、エポキシ基あるいはイソシアネート基を有するアクリル化合物から誘導される感光性オリゴマーとエポキシ化合物を必須成分とする感光性樹脂組成物を開示した。このものはアルカリ性の水溶液で現像可能で、かつ耐熱性、耐メッキ性に優れた硬化物が得られる有用な発明である。しかしながら前記発明の組成物は感度が低く露光時間が長いこと生産性が劣るという点で改良の余地があった。フェノール樹脂を利用した感光性樹脂組成物としては、そのほかに特開昭63-71840にフェノール樹脂、エポキシ樹脂、光カチオン重合開始剤を含有する組成物が開示されている。しかしこのものは現像性に寄与するアルカリに可溶性のフェノール樹脂自信は、感光性を有していないため、塗膜が現像液によって浸食されやすく、細かいパターンが残しにくいという問題があって、ファインパターンの形成には適用し難い。また特公平63-312375には軟化点50℃以上のエポキシ樹脂と、ノボラックエポキシ樹脂とアクリル酸と多塩基酸無水物の反応物と、光重合開始剤と、光カチオン重合開始剤の各成分からなる組成物が開示されているが、カルボン酸含有樹脂組成物であるが故に、強アルカリ性のメッキ液に対する耐性が不足している点や、プレッシャークッカーテストのような高温高湿下の環境に於いて、樹脂の劣化が激しいといった点で満足なものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の状況に鑑み、本発明では水系の現像液で現像可能な感光性樹脂組成物を提供し、高感度且つ耐メッキ性、耐湿性など諸性能に優れた硬化物が得られるレジストインキを提供することを課題とする。

【0004】

【問題を解決するための手段】発明者らは鋭意検討の結果、以下に示す感光性樹脂組成物によりこの課題を解決することができるを見だし本発明を完成するに至った。すなわち、

- (A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー
- (B) エポキシ化合物
- (C) ラジカル重合開始剤
- (D) 光カチオン重合開始剤

を必須成分とする感光性樹脂組成物である。

【0005】

【発明の実施の形態】次に本発明の組成物を構成する各成分について詳しく説明する。まず(A)成分の感光性オリゴマーとしては分子内にフェノール性水酸基とアクリル基を有していて、アルカリ性水溶液に可溶なものであれば特に制限はない。アルカリ可溶性とは、本感光性オリゴマーを含有する組成物を塗布した基材を、アルカリ水溶液に晒したとき、その他の配合成分とともに残さなく除去されることを示す。具体的には特開平7-56336に開示されている感光性オリゴマー等が使用できる。すなわちノボラック樹脂あるいはポリビニルフェノール樹脂に代表される、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物のフェノール性水酸基の一部に、分子内にエポキシ基或いはイソシアネート基を有するアクリル化合物を付加させて得られる感光性オリゴマーである。

【0006】次に(B)成分のエポキシ化合物としては、公知慣用のエポキシ樹脂が利用できる。例えばビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノール-A-ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールとヒドロキシベンズアルデヒド縮合物のグリシジルエーテル、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、などを用いることができる。またグリシジル(メタ)アクリレート、ホモポリマーあるいは他のモノマーとの共重合物も用いることができる。上記エポキシ樹脂としては、カチオン重合を阻害するものでない限り特に制限はなく、単独あるいは2種以上を併用して用いられる。また必要に応じ、多官能のエポキシ樹脂の一部をアクリル酸等の脂肪酸等で変性したものを併用することができる。

【0007】次に(C)成分の光ラジカル重合開始剤としてはベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類及びベンゾインアルキルエーテル類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'

-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン類およびキサントン類等があり、単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。光ラジカル重合開始剤の使用量の好適な範囲は、組成物の0.05~25重量%、好ましくは2~10重量%である。これより少ないと感度が不良となり、一方これより多く加えても感度の向上は望めず好ましくない。

【0008】次に(D)成分の光カチオン重合開始剤としては、公知のヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、及びフェロセン類等を用いることができる。具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、(1-6- $\eta$ -クメン)( $\eta$ -シクロペンタジエンニル)アイアンヘキサフルオロホスフェート(チバ・ガイギー(株)製IRGACURE 261)等が挙げられる。これらは一種または二種以上の混合物として使用できる。例えばユニオンカーバイド(株)製CYRACURE-UVI-6990、UVI-6974等のように混合物として市販されているものもあり上記化合物類と同様に使用できる。光カチオン重合開始剤の使用量の好適な範囲は、組成物の0.05~25重量%、好ましくは1~10重量%である。これより少ないと感度が不良となり、一方これより多く加えても感度の向上は望めず好ましくない。

【0009】本発明の感光性樹脂組成物には必要に応じ光重合性ビニル系モノマーを希釈剤或いは架橋剤として加える事ができる。光重合性ビニル系モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノまたはジアクリレート類、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールまたは、これらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドあるいは $\epsilon$ -カプロラク톤の付加物の多価アクリレート類、フェノキシアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等フェノール類、あるいはそのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテルから誘導されるエポキシアクリレート類、および/または上記アクリレートに対応するメタクリレート類などがある。また、上記の希釈剤は2種以上を混合しても使用でき、使用量の好適な範囲は組成物の1~50重量%である。

【0010】また本発明のソルダーレジストに、加熱に

より効果を発揮するエポキシ化合物の硬化促進剤または硬化剤を添加して使用できる。エポキシ硬化促進剤としては、ジシアンジアミドあるいはその変性物、アミン化合物類、イミダゾール化合物類、多塩基酸ヒドラジド類、カルボン酸化合物類、フェノール類、第4級アンモニウム塩類、第4級ホスホニウム塩類、ホスフィン類あるいはこれらのエポキシアダクト類、マイクロカプセル型の硬化触媒等が知られている。これらは光カチオン重合開始剤の効果を阻害しない範囲で使用される

【0011】本発明においては上記成分の他に公知慣用の添加剤を加えて用いることができる。例えば無機充填剤として、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、ジルコニウムシリケート、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉などの公知慣用のものが使用できる。更に必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知慣用の着色剤、ハイドロキノ、ハイドロキノモノメチルエーテル、フェノチアジン等の公知慣用の熱重合禁止剤、アエロジル、オルペン等の公知慣用の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および/またはレベリング剤、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることができる。

【0012】これらの成分から構成される感光性樹脂組成物は、適当な希釈剤を加えてインキ状とし、基材に塗布して用いることができる。また本発明の感光性樹脂組成物を、いわゆるドライフィルムにあらかじめ加工しプリント配線板に張り合わせて用いることができる。このように配線板上に形成されたレジスト膜に、選択的に活性エネルギー線で露光し、さらにアルカリ水溶液で未露光部を除去することによって微細なパターンを形成することが出来る。

【0013】本発明のソルダーレジストの使用方法について以下説明する。本ソルダーレジストに希釈剤を加えてインキの形態とし、予め回路を形成したプリント配線板にスクリーン印刷あるいはカーテンコーター、スピンコーター、スプレーコーター等により全面に塗布する。希釈剤としては、メチルエチルケトンなどのケトン類エーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチルおよび上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化物などのエステル類、石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などがある。上記のような希釈剤は、単独または2種以上の混合物として用いられる。これを加熱して希釈剤を除き表面を乾燥させる。または本発明のソルダーレジストをPETフィルムなど適当な基材の上に塗布して

一旦乾燥させたいわゆるドライフィルムの形態とし、回路の上に圧着して用いることもできる。その後レーザー光の直接照射あるいはパターンを形成したフォトマスクを通し選択的に高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の活性光線により露光し、未露光部分を現像液で現像しパターンを形成させる。さらに必要に応じ光照射後、現像の前に適度な加熱を行うことで光照射部分のみの架橋反応を促進しコントラストを高めることができる。この加熱は40～130℃の範囲で行うことが望ましい。パターン形成するための現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液が使用できる。メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、シクロヘキサノン等の有機溶剤も使用することもできるが、作業環境上アルカリ水溶液を使用することが望ましい。パターン形成後に100～200℃での加熱処理を行うことにより、ソルダーレジストとしての諸特性を満足する永久保護膜が得られる。また熱処理後、必要に応じ紫外線などの活性エネルギー線の露光を行ってもよい。

【0014】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、「部」および「%」とあるのは、特に断りのないかぎりすべて重量基準である。

【0015】

【製造例】イソホロンジイソシアネート190部、カルビトールアセテート180部を攪拌機及び冷却器のついた反応容器に入れ、60℃に加熱する。ペンタエリスリトールトリアクリレート360部、ソルベントナフサ90部、ジブチルスズジラウレート2部、及びハイドロキノモノメチルエーテル0.5部を混合した溶液を、反応容器に1時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。別途フェノールノボラック樹脂500部をカルビトールアセテート500部に65℃で加熱溶解させて上記反応溶液に加え60℃で20時間反応させた。これを樹脂1とする。

【0016】

【比較製造例】クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量214）1070部をカルビトールアセテート620部に加え90℃で加熱溶解させた。アクリル酸400部、重合禁止剤（p-メトキシフェノール）1部、ベンジルジメチルアミン6部を加え攪拌しながら110℃で20時間反応させた。さらに無水テトラヒドロフタル酸370部を加え、100℃で4時間反応させて、酸価50mg KOH/gの感光性オリゴマー溶液を得た。これを樹脂2とする。

【0017】

【実施例1】

樹脂1

75部

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量214）

35部

	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5部
	2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	
	Irgacure 651 (チバガイギー社製光ラジカル重合開始剤)	5部
	Irgacure 261 (チバガイギー社製光カチオン重合開始剤)	4.8部
	硫酸バリウム	30部
	タルク	20部
	アエロジル	2部
	フタロシアニングリーン	1部
	消泡剤	2部
【0018】	【比較例1】	
	樹脂1	75部
	クレゾールノック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量214)	35部
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5部
	Irgacure 907 (チバガイギー社製光重合開始剤)	5部
	ジエチルチオキサントン	1部
	硫酸バリウム	30部
	タルク	20部
	アエロジル	2部
	フタロシアニングリーン	1部
	消泡剤	2部
【0019】	【比較例2】	
	ポリビニルフェノール (丸善マルカリンカーM、数平均分子量6000)	75部
	ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル	90部
	Irgacure 261 (チバガイギー社製光カチオン重合開始剤)	4.8部
	イソプロピルチオキサントン	2.4部
	フタロシアニングリーン	1部
	カルビトールアセテート	60部
【0020】	上記配合成分を各々予備混練後、3本ロールミルで2回混練し、レジストインキを調製した。このレジストインキをスクリーン印刷法によりプリント基板の全面に塗布した。熱風循環炉にいれ、80℃で30分間乾燥後室温まで冷却し、乾燥塗膜を得た。50乃至200ミクロンのラインパターンを有するフォトマスクを塗膜面に接触させ、オーク製作所製メタルハイドランプを用いて露光した。露光量は300乃至1000mJ/cm <sup>2</sup> として、300mJ/cm <sup>2</sup> については露光後80℃、5分加熱し架橋を促進させた。次に2%水酸化ナトリウム水溶液を現像液とし、1分間現像を行い、水洗	
	乾燥した。現像後各々のラインパターンが脱落せずに残ったものを○、脱落したものを×として、レジストインキの解像度を比較し、表1に示した。実施例1に示される本発明の感光性樹脂は、低露光時に於いて高解像度であることが示された。一方、カチオン系の開始剤を含有しない比較例1や、フェノール樹脂にアクリル基が導入されておらず、カチオン系の開始剤のみ含有する比較例2では、露光量が小さくなると、細かいパターンを形成することができない。	
	【0021】	
	【表1】	

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
1000mJ/cm <sup>2</sup>	200 $\mu$	○	○	○
	100 $\mu$	○	○	×
	50 $\mu$	○	×	×
500mJ/cm <sup>2</sup>	200 $\mu$	○	○	×
	100 $\mu$	○	×	×
	50 $\mu$	○	×	×
300mJ/cm <sup>2</sup>	200 $\mu$	○	×	×
	100 $\mu$	○	×	×
	50 $\mu$	○	×	×

#### 【0022】

【実施例2】実施例1で調整されたインキをプリント基板上に塗布し、乾燥、露光、現像、熱硬化を行い、ソルダーレジストパターンを形成した。ソルダーレジスト膜を形成した基板を、奥野製薬工業製無電解ニッケルメッキ液ICPニコロンを用いて85℃、15分処理し、同社製置換型無電解金メッキ液OPCMデンゴールドADを用い90℃、20分間処理した。さらに同社製還元型無電解金メッキ浴OPCMデンゴールド25を用い、73℃、30分間メッキを行った後、セロハンテープによる

ピーリングテスト後の剥がれの状態を目視観察したが、レジストの剥離は観察されなかった。またこの基板を、プレッシャークッカー試験器（株）平山製作所製PC-422RII）に入れ、121℃、2気圧、100%の飽和条件にて168時間置いた後、取り出してセロハンテープによるピーリングテスト後の剥がれの状態を目視観察した。レジストの剥離は観察されなかった。

#### 【0023】

#### 【比較例3】

樹脂 2	70部
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量214）	30部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10部
Irgacure 651（チバガイギー社製光ラジカル重合開始剤）	5部
Irgacure 261（チバガイギー社製光カチオン重合開始剤）	1部
ジエチルチオキサントン	1部
ジシアンジアミド	2部
硫酸バリウム	30部
タルク	20部
アエロジル	2部
フタロシアニングリーン	1部
消泡剤	2部

上記配合成分を混練し、実施例2と同様に塗布、乾燥、現像、露光、熱硬化を行い、ソルダーレジストパターンを形成した。この基板を実施例2と同様にメッキ処理し、セロハンテープによるピーリングテストを行ったところ、現像されたレジストのパターン境界部に於いてレジストの剥離が観察された。一方基板を実施例2と同様の条件でプレッシャークッカー試験を行ったところ、レジスト膜に膨れが観察され、テープピーリング試験により剥離した。

#### 【0024】

【発明の効果】以上のように本発明の感光性樹脂組成物を使用したソルダーレジストは、有機溶剤を使用しない水系の現像液で現像可能で、かつ従来のフェノール樹脂をベースとした感光性樹脂組成物に比べ高感度である。また耐メッキ性、耐プレッシャークッカー性等の諸性能に優れている。従って一般のプリント配線板用としてはもちろんのこと、ICのパッケージや、ビルドアップ用内層剤といった高度な利用分野にも対応できる優れたソ

ルダ－レジストが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 1 1		G 0 3 F 7/027	5 1 1
			7/32	
H 0 5 K 3/00			H 0 5 K 3/00	



**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁 (JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報 (A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平9-309944	Japan Unexamined Patent Publication Hei 9- 309944
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成9年(1997)12月2日	1997 (1997) December 2*

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成9年(1997)12月2日	1997 (1997) December 2*

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
感光性樹脂組成物	<b>PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION</b>
(51)【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
C08G 59/40 NKE	C08G 59/40 NKE
C08F 2/50 MDP	C08F 2/50 MDP
C08G 59/62 NJF	C08G 59/62 NJF
C09D 11/00 PTE	C09D 11/00 PTE
11/10 PTK	11/10 PTK
G03F 7/027 511	G03F 7/027 511
7/32	7/32
H05K 3/00	H05K 3/00
【FI】	[FI]
C08G 59/40 NKE	C08G 59/40 NKE
C08F 2/50 MDP	C08F 2/50 MDP
C08G 59/62 NJF	C08G 59/62 NJF
C09D 11/00 PTE	C09D 11/00 PTE
11/10 PTK	11/10 PTK
G03F 7/027 511	G03F 7/027 511
7/32	7/32
H05K 3/00	H05K 3/00
【請求項の数】	[Number of Claims]

3

【出願形態】

OL

【全頁数】

7

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-127125

(22)【出願日】

平成8年(1996)5月22日

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000000066

【氏名又は名称】

味の素株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区京橋1丁目15番1号

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

小藤 浩恭

【住所又は居所】

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

**Abstract**

(57)【要約】

【目的】

有機溶剤を使用しない水系の現像液で現像可能で、高感度な感光性樹脂組成物を提供し、且つ耐メッキ性、耐プレッシャーコッカー性など諸性能に優れたレジストインキを提供する。

3

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

7

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8- 127125

(22) [Application Date]

1996 (1996) May 22\*

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000000066

[Name]

AJINOMOTO CO. INC. (DB 69-054-6163)

[Address]

Tokyo Chuo-ku Kyobashi 1-15-1

(72) [Inventor]

[Name]

Koto \*\*

[Address]

Kanagawa Prefecture Kawasaki City Kawasaki-ku  
Suzuki-cho 1- 1 Ajinomoto Co. Inc. (DB 69-054-6163)  
Central Research Laboratory \*

(57) [Abstract]

[Objective]

With developable , highly sensitive photosensitive resin composition is offered with developer of aqueous system which does not use organic solvent , at same time in performance resist ink which such as plating resistance , resistance pressure cooker characteristic is superior is offered.

## 【構成】

次の A、B、C、D の 4 成分を必須成分とする感光性樹脂組成物

(A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

を必須成分とする感光性樹脂組成物

## 【請求項 2】

(A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

(E) 希釈剤

を必須成分とするレジストインキ

## 【請求項 3】

(A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

を必須成分とする感光性樹脂組成物を光照射及び熱処理して得られた硬化物を構成成分とするプリント配線板

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## [Constitution]

photosensitive resin composition which designates 4 component of following A, B, C, D as the essential ingredient

photosensitive oligomer which possesses phenolic hydroxy group and acrylic group in (A) intramolecular

(B) epoxy compound

(C) photoradical polymerization initiator

(D) photocationic polymerization initiator

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

photosensitive oligomer which possesses phenolic hydroxy group and acrylic group in (A) intramolecular

(B) epoxy compound

(C) photoradical polymerization initiator

(D) photocationic polymerization initiator

photosensitive resin composition which is made essential ingredient

## [Claim 2]

photosensitive oligomer which possesses phenolic hydroxy group and acrylic group in (A) intramolecular

(B) epoxy compound

(C) photoradical polymerization initiator

(D) photocationic polymerization initiator

(E) diluent

resist ink which is made essential ingredient

## [Claim 3]

photosensitive oligomer which possesses phenolic hydroxy group and acrylic group in (A) intramolecular

(B) epoxy compound

(C) photoradical polymerization initiator

(D) photocationic polymerization initiator

illumination and thermal processing doing photosensitive resin composition which is made essential ingredient, the printed circuit board which designates cured product which it acquires as ingredient

## [Description of the Invention]

[0022]

## 【実施例 2】

## 実施例 1

で調整されたインキをプリント基板に塗布し、乾燥、露光、現像、熱硬化を行い、ソルダーレジストパターンを形成した。

ソルダーレジスト膜を形成した基板を、奥野製薬工業製無電解ニッケルメッキ液 ICP ニコロンを用いて 85 deg C、15 分処理し、同社製置換型無電解金メッキ液 OPC ムデンゴールド AD を用い 90 deg C、20 分間処理した。

さらに同社製還元型無電解金メッキ浴 OPC ムデンゴールド 25 を用い、73 deg C、30 分間メッキを行った後、セロハンテープによるピールテスト後の剥がれの状態を目視観察したが、レジストの剥離は観察されなかった。

またこの基板を、プレッシャークッカー試験器((株)平山製作所製 PC-422RIII)に入れ、121 deg C、2 気圧、100%の飽和条件にて 168 時間置いた後、取り出してセロハンテープによるピールテスト後の剥がれの状態を目視観察した。

レジストの剥離は観察されなかった。

[0001]

## 【産業上の利用分野】

本発明は、露光、現像によるパターン形成可能な感光性樹脂組成物、およびそれを使用したレジストインキに関する。

[0002]

## 【従来の技術】

電子機器の小型化、高性能化によって、それに使用されるプリント配線板も高密度化されてきた。

従ってプリント配線板に使用される材料も、より微細な加工性が求められるようになり、従来スクリーン印刷等によっていたものが、露光、現像によってパターンニングできる材料に置き変わりつつある。

ソルダーレジストにおいても近年はいわゆる写真現像型の物が多く使用されており、特に作業環境の保全、公害防止の観点からアルカリ現像型の物が主流となっている。

これに関する技術は特開昭 61-243869 等多くの文献によりすでに公知の物となっている。

[0022]

## [Working Example 2]

## Working Example 1

So application it did ink which was adjusted in print substrate, dried, it exposed, it developed, thermal curing, formed solder resist pattern.

85 deg C, 15 min it treated substrate which formed solder resist film, Okuno Chemical Industries Co. Ltd. (DB 69-057-6145) make making use of nonelectrolytic nickel plating liquid ICP [nikoron], 90 deg C, 20min it treated making use of the same company make substitution type electroless gold plating liquid OPC [mudengoorudo] AD.

Furthermore after doing 73 deg C, 30min plating same company make reducing type electroless gold plating bath OPC [mudengoorudo] making use of 25, state of peeling after peeling test visual observation was done with the cellophane tape, but you did not observe exfoliation of resist.

In addition you inserted this substrate, in pressure cooker test vessel (strain) Hirayama Seisakusho make PC-422RIII), after 168 hours putting with saturating condition of 121 deg C, 2atmosphere, 100%, removing, visual observation you did state of peeling after peeling test with the cellophane tape.

You did not observe exfoliation of resist.

[0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention, regards pattern formation possible photosensitive resin composition, and resist ink which uses that with exposure and development.

[0002]

## [Prior Art]

With miniaturization, making high performance of electronic equipment, also printed circuit board which is used for that was done higher densification.

Therefore material which is used for printed circuit board, from it reaches the point where it can seek microscopic fabricability, those which are until recently a screen printing etc, it is being displaced in material which with exposure and development patterning it is possible.

Recently those of so-called photograph developing type are mainly used regarding solder resist, those of alkali developing type have become mainstream from viewpoint of integrity and the pollution prevention of especially work environment.

Technology regarding this has already become those of public knowledge depending upon many literature such as Japan

しかしながら従来のソルダーレジストは、単に部品実装時のハンダ耐熱性と実装後の絶縁性をそなえていれば使用可能であったが、最近ではプリント配線板の製造方法の進歩、及びその利用分野の広がりからより多くの要求性能を満たす必要がでてきた。

具体的に述べると、まず回路の酸化防止や、ICを直接実装するときのボンディングのために金メッキ処理が行われ、メッキ液に対する耐性が必要になっている。

特に良質のメッキ皮膜が得られる強アルカリ性の金メッキ液に対し耐久性を得るのは困難とされている。

さらに IC のパッケージの低コスト化のためプリント配線板を利用したものが開発されているが、ここに用いるソルダーレジストとしてはプレッシャークッカーテストの様な厳しい環境下での耐性が要求されている。

またソルダーレジストを多層板の層間絶縁材として利用するビルドアッププロセスによるプリント配線板の製造方法(例えば特開平 4-148590)が提案されているが、この場合従来よりも高い絶縁性、耐熱性が要求とされている。

しかしながら従来のソルダーレジストはこれらの諸特性に於いて満足なものではなく、これらの新規な技術の実用化に於いて上記諸特性に優れたソルダーレジストが強く求められている。

これらの状況から発明者等は特開平 7-56336 においてフェノール性水酸基を有する化合物と、エポキシ基あるいはイソシアネート基を有するアクリル化合物から誘導される感光性オリゴマーとエポキシ化合物を必須成分とする感光性樹脂組成物を開示した。

このものはアルカリ性の水溶液中で現像可能で、かつ耐熱性、耐メッキ性に優れた硬化物が得られる有用な発明である。

しかしながら前記発明の組成物は感度が低く露光時間が長いこと生産性が劣るという点で改良の余地があった。

フェノール樹脂を利用した感光性樹脂組成物としては、そのほかに特開昭 63-71840 にフェノール樹脂、エポキシ樹脂、光カチオン重合開始剤を含有する組成物が開示されている。

Unexamined Patent Publication Showa 61-243869.

But conventional solder resist , if simply it had solder heat resistance at time of mounting parts and insulating property after mounting, was usable , but recently necessity to fill up many required performance from spreading of progress, and its use field of the manufacturing method of printed circuit board came arising.

When you express concretely, when first mounting oxidation prevention of the circuit and, IC directly, gold plating is done because of bonding ,resistance for plating liquid has become necessary.

Especially that durability is obtained vis-a-vis gold plating liquid of strong alkalinity where plating film of good quality is acquired it is made difficult.

Furthermore because of cost reduction of package of IC those which utilize printed circuit board are developed, resistance under harsh environment , but like pressure cooker test as solder resist which is used here is required.

In addition manufacturing method (for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 148590 ) of printed circuit board is proposed with build up process which utilizes solder resist as inter-layer insulator of multilayer board , but in case of this high insulating property , heat resistance is needed in comparison with past.

But as for conventional solder resist regarding to these characteristics , there are not any satisfactory things, solder resist which is superior in above-mentioned characteristics at time of utilizing these novel technologies is strongly sought.

photosensitive resin composition which designates photosensitive oligomer and epoxy compound which are induced from acrylated compound which possesses compound and epoxy group or isocyanate group which possess phenolic hydroxy group as for inventor etc in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-56336 from these status as essential ingredient was disclosed.

This with developable , is useful invention where cured product which at same time is superior in heat resistance , plating resistance is acquired with aqueous solution of alkalinity .

But as for composition of aforementioned invention because sensitivity to be low exposure time is long, there was a margin of improvement in the point that productivity it is inferior.

composition which in addition contains phenolic resin , photocationic polymerization initiator in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-71840 as the photosensitive resin composition which utilizes phenolic

しかしこのものは現像性に寄与するアルカリに可溶性のフェノール樹脂自信は、感光性を有していないため、塗膜が現像液によって浸食されやすく、細かいパターンが残しにくいという問題があって、ファインパターンの形成には適用し難い。

また特公平 63-312375 には軟化点 50 deg C 以上のエポキシ樹脂と、ノボラックエポキシ樹脂とアクリル酸と多塩基酸無水物の反応物と、光重合開始剤と、光カチオン重合開始剤の各成分からなる組成物が開示されているが、カルボン酸含有樹脂組成物であるが故に、強アルカリ性のメッキ液に対する耐性が不足している点や、プレッシャークッカーテストのような高温高湿下の環境に於いて、樹脂の劣化が激しいといった点で満足なものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上記の状況に鑑み、本発明では水系の現像液で現像可能な感光性樹脂組成物を提供し、高感度且つ耐メッキ性、耐湿性など諸性能に優れた硬化物が得られるレジストインキを提供することを課題とする。

【0004】

【問題を解決するための手段】

発明者らは鋭意検討の結果、以下に示す感光性樹脂組成物によりこの課題を解決することができることを見だし本発明を完成するにいたった。

すなわち、

(A)分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B)エポキシ化合物

(C)光ラジカル重合開始剤

(D)光カチオン重合開始剤

を必須成分とする感光性樹脂組成物である。

【0005】

【発明の実施の形態】

次に本発明の組成物を構成する各成分につい

resin, is disclosed.

But this is easy to be eroded in alkali which contributes to the developing behavior phenolic resin self-confidence of soluble, because it has not possessed photosensitive, coating with developer, there being a problem that, the small pattern is difficult to leave, it is difficult to apply to the formation of fine pattern.

In addition reaction product of epoxy resin and novolak epoxy resin and acrylic acid and the polybasic acid anhydride of softening point 50 deg C or greater and composition which consists of each component of the photoinitiator and photocationic polymerization initiator are disclosed in Japan Examined Patent Publication Hei 63-312375, but because it is a carboxylic acid-containing resin composition, regarding to environment under high temperature high humidity like point and the pressure cooker test where resistance for plating liquid of strong alkalinity is insufficient, They are not satisfactory ones in point that deterioration of resin is extreme.

【0003】

【Problems to be Solved by the Invention】

You consider to above-mentioned status, with this invention offer the developable photosensitive resin composition with developer of aqueous system, you designate in performance that such as high sensitivity resist ink where cured product which is acquired is offered and plating resistance, moisture resistance is superior as problem.

【0004】

【Means to Solve the Problems】

inventors and discovered fact that this problem can be solved with result of diligent investigation and photosensitive resin composition which is shown below completing this invention reached point of.

namely,

photosensitive oligomer which possesses phenolic hydroxy group and acrylic group in (A) intramolecular

(B) epoxy compound

(C) photoradical polymerization initiator

(D) photocationic polymerization initiator

It is a photosensitive resin composition which is made essential ingredient.

【0005】

【Embodiment of the Invention】

You explain in detail next concerning each component which

て詳しく説明する。

まず(A)成分の感光性オリゴマ-としては分子内にフェノール性水酸基とアクリル基を有していて、アルカリ性水溶液に可溶なものであれば特に制限はない。

アルカリ可溶性とは、本感光性オリゴマ-を含む組成物を塗布した基材を、アルカリ水溶液に晒したとき、その他の配合成分とともに残さなく除去されることを示す。

具体的には特開平 7-56336 に開示されている感光性オリゴマ-等が使用できる。

すなわちノボラック樹脂あるいはポリビニルフェノール樹脂に代表される、フェノール性水酸基を 2 個以上有する化合物のフェノール性水酸基の一部に、分子内にエポキシ基或いはイソシアネート基を有するアクリル化合物を付加させて得られる感光性オリゴマ-である。

【0006】

次に(B)成分のエポキシ化合物としては、公知慣用のエポキシ樹脂が利用できる。

例えばビスフェノール-A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノール-A-ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールとヒドロキシベンズアルデヒド縮合物のグリシジルエーテル、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジリイソシアヌレート、などを用いることができる。

またグリシジル(メタ)アクリレートのホモポリマーあるいは他のモノマーとの共重合物も用いることが出来る。

上記エポキシ樹脂としては、カチオン重合を阻害するものでない限り特に制限はなく、単独あるいは 2 種以上を併用して用いられる。

また必要に応じ、多官能のエポキシ樹脂の一部をアクリル酸等の脂肪酸等で変性したものをを用いることができる。

【0007】

次に(C)成分の光ラジカル重合開始剤としてはベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類及びベンゾインアルキルエーテル類、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェ

composition of this invention configuration is done.

First having possessed phenolic hydroxy group and acrylic group in intramolecular as the photosensitive oligomer of (A) component, if they are soluble ones in alkaline aqueous solution, there is not especially restriction.

alkali solubility, when Sarashi doing substrate which composition which contains this photosensitive oligomer application is done, in aqueous alkali solution, fact that it is removed with other mixed in component without residue is shown.

You can use photosensitive oligomer etc which is disclosed concretely in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-56336.

Namely it is represented in novolak resin or poly vinyl phenolic resin, adding acrylated compound which possesses epoxy group or isocyanate group in intramolecular to portion of the phenolic hydroxy group of compound which 2 or more it possesses, phenolic hydroxy group, it is a photosensitive oligomer which is acquired.

[0006]

Next it can utilize epoxy resin of public knowledge as epoxy compound of (B) component.

for example bisphenol -A type epoxy resin, bisphenol -F type epoxy resin, phenol novolak epoxy resin, cresol novolak epoxy resin, bisphenol -A-novolac type epoxy resin, phenol and glycidyl ether, bisphenol S form epoxy resin, biphenol type epoxy resin, alicyclic epoxy resin, triglycidyl isocyanurate, etc of hydroxy benzaldehyde condensate can be used.

In addition homopolymer or of glycidyl (meth) acrylate also copolymer of the other monomer can use.

As above-mentioned epoxy resin, if it is not something which cationic polymerization inhibition is done, there is not especially restriction, jointly uses alone or two kinds or more and is used.

In addition portion of epoxy resin of polyfunctional can be used those which with such as acrylic acid or other aliphatic acid modified are done according to need.

[0007]

Next benzoin, benzyl, benzoin methyl ether, benzoin isopropyl ether or other benzoin and benzoin alkyl ethers, acetophenone, 2, 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, 2, 2-diethoxy-2-phenyl acetophenone, 1, 1-dichloro acetophenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone or other

ン、2、2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1、1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2、4-ジメチルチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタル、ベンジルジメチルケタル等のケタル類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4、4'-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン類およびキサントン類等があり、単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

光ラジカル重合開始剤の使用量の好適な範囲は、組成物の0.05~25重量%、好ましくは2~10重量%である。

これより少ないと感度が不良となり、一方これより多く加えても感度の向上は望めず好ましくない。

[0008]

次に(D)成分の光カチオン重合開始剤としては、公知のヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、及びフェロセン類等を用いることができる。

具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、(1-6- $\eta$ -クメン)( $\eta$ -シクロペンタジエンニル)アイアンヘキサフルオロホスフェート(チバ・ガイギー(株)製 IRGACURE261)等が挙げられる。

これらは一種または二種以上の混合物として使用できる。

例えばユニオンカーバイド(株)製 CYRACURE-UVI-6990、UVI-6974 等のように混合物として市販されているものもあり上記化合物類と同様に使用できる。

光カチオン重合開始剤の使用量の好適な範囲は、組成物の0.05~25重量%、好ましくは1~10重量%である。

これより少ないと感度が不良となり、一方これより多く加えても感度の向上は望めず好ましくない。

acetophenone, 2-methyl anthraquinone, 2-ethyl anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, 1-chloro anthraquinone, 2-amyl anthraquinone, 2-amino anthraquinone or other anthraquinone type, 2 and 4-dimethyl thioxanthone, 2, 4-diethyl thioxanthone, 2-chloro thioxanthone, 2, 4-diisopropyl thioxanthone or other thioxanthone there is atype and acetophenone dimethyl ketal, benzyl dimethyl ketal or other ketals, benzophenone, methyl benzophenone, 4, 4'-dichloro benzophenone or other benzophenone and xanthone etc as photoradical polymerization initiator of (C) component, it is possible to use combining alone or two kinds or more.

preferred range of amount used of photoradical polymerization initiator is 0.05 - 25 weight %, preferably 2~10weight % of composition.

When it is less than this, sensitivity becomes deficiency, adds on onehand and more than this cannot desire improvement of sensitivity andis not desirable.

[0008]

Next iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, and ferrocene of public knowledge etc can be used as photocationic polymerization initiator of (D) component.

As embodiment, you can list diphenyl iodonium hexafluoroantimonate, diphenyl iodonium hexafluorophosphate, diphenyl iodonium tetrafluoroborate, triphenyl sulfonium hexafluoroantimonate, triphenyl sulfonium hexafluorophosphate, triphenyl sulfonium tetrafluoroborate, (1-6- $\eta$ -cumene)( $\eta$ -[shikuropentajienirur]) iron hexafluorophosphate (Ciba-Geigy Ltd. make Irgacure 261) etc.

You can use these as blend of one, two or more kinds.

for example Union Carbide Ltd. make Cyracure -UVI-6990, UVI-6974or other way there are also some which are marketed and as blend can use in same way as above-mentioned compounds.

preferred range of amount used of photocationic polymerization initiator is 0.05 - 25 weight %, preferably 1~10weight % of composition.

When it is less than this, sensitivity becomes deficiency, adds on onehand and more than this cannot desire improvement of sensitivity andis not desirable.



## 【0009】

本発明の感光性樹脂組成物には必要に応じて光重合性ビニル系モノマ-を希釈剤或いは架橋剤として加える事ができる。

光重合性ビニル系モノマ-の代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレ-ト、2-ヒドロキシブチルアクリレ-トなどのヒドロキシアルキルアクリレ-ト類、エチレングリコ-ル、メトキシテトラエチレングリコ-ル、ポリエチレングリコ-ル、プロピレングリコ-ルなどのグリコ-ルのモノまたはジアクリレ-ト類、トリメチロ-ルプロパン、ペンタエリスリト-ル、ジペンタエリスリト-ルなどの多価アルコールまたは、これらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドあるいはε-カプロラク톤の付加物の多価アクリレ-ト類、フェノキシアクリレ-ト、フェノキシエチルアクリレ-ト等フェノ-ル類、あるいはそのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレ-ト類、トリメチロ-ルプロパントリグリシジルエ-テルなどのグリシジルエ-テルから誘導されるエポキシアクリレ-ト類、および/または上記アクリレ-トに対応するメタクリレ-ト類などがある。

また、上記の希釈剤は2種以上を混合しても使用でき、使用量の好適な範囲は組成物の1~50重量%である。

## 【0010】

また本発明のソルダーレジストに、加熱により効果を発揮するエポキシ化合物の硬化促進剤または硬化剤を添加して使用できる。

エポキシ硬化促進剤としては、ジシアンジアミドあるいはその変性物、アミン化合物類、イミダゾール化合物類、多塩基酸ヒドラジド類、カルボン酸化合物類、フェノ-ル類、第4級アンモニウム塩類、第4級ホスホニウム塩類、ホスフィン類あるいはこれらのエポキシアダクト類、マイクロカプセル型の硬化触媒等が知られている。

これらは光カチオン重合開始剤の効果を阻害しない範囲で使用される

## 【0011】

本発明においては上記成分の他に公知慣用の添加剤を加えて用いることができる。

例えば無機充填剤として、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、ジルコニウムシリケート、タルク、クレ-、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母

## 【0009】

Is possible fact that it adds according to need photopolymerizable vinyl monomer as diluent or crosslinking agent to photosensitive resin composition of this invention .

Making representative ones of photopolymerizable vinyl monomer , 2 -hydroxyethyl acrylate , 2- hydroxybutyl acrylate or other hydroxyalkyl acrylate mono or di acrylate of type and the ethyleneglycol , methoxy tetraethylene glycol , polyethylene glycol , propylene glycol or other glycol , trimethylolpropane , pentaerythritol , dipentaerythritol or other polyhydric alcohol or, these ethylene oxide , propylene oxide or the;ep -caprolactone phenols , or the ethylene oxide or propylene oxide addition product or other acrylate and there are epoxy acrylate which are induced from the trimethylolpropane triglycidyl ether or other glycidyl ether and methacrylate which polyvalent acrylate of adduct correspond to and/or above-mentioned acrylate and such as phenoxy acrylate , phenoxy ethyl acrylate etc.

In addition, as for above-mentioned diluent mixing 2 kinds or more , you can use and, preferred range of amount used is 1 - 50 weight % of composition .

## 【0010】

In addition in solder resist of this invention , adding curing promoter or curing agent of epoxy compound which shows effect with heating you can use.

As epoxy curing promoter , dicyanodiamide or modified substance , amine compounds , imidazole compounds , polybasic acid hydrazide , carboxylic acid compounds , phenols , quaternary ammonium salt , quaternary phosphonium salt and phosphines or these epoxy adduct and curing catalyst etc of microcapsule type are known.

These inhibition is not done are used effect of photocationic polymerization initiator in the range which

## 【0011】

Regarding to this invention, it is possible to use for other than the above-mentioned component including additive of public knowledge .

As for example inorganic filler , you can use those of barium sulfate , barium titanate , silicon oxide powder , fine powder silicon oxide , amorphous silica , zirconium silicate , talc , clay , magnesium carbonate , calcium carbonate , aluminum oxide , aluminum hydroxide , mica powder or other public

粉などの公知慣用のものが使用できる。

更に必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロ、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の公知慣用の熱重合禁止剤、アエロジル、オルベン等の公知慣用の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および/またはレベリング剤、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることができる。

【0012】

これらの成分から構成される感光性樹脂組成物は、適当な希釈剤を加えてインキ状とし、基材に塗布して用いることができる。

また本発明の感光性樹脂組成物を、いわゆるドライフィルムにあらかじめ加工しプリント配線板に張り合わせて用いることができる。

このように配線板上に形成されたレジスト膜に、選択的に活性エネルギー線で露光し、さらにアルカリ水溶液で未露光部を除去することによって微細なパターンを形成することが出来る。

【0013】

本発明のソルダーレジストの使用方法について以下説明する。

本ソルダーレジストに希釈剤を加えてインキの形態とし、予め回路を形成したプリント配線板にスクリーン印刷あるいはカーテンコーター、スピスコーター、スプレーコーター等により全面に塗布する。

希釈剤としては、メチルエチルケトンなどのケトン類エーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチルおよび上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化物などのエステル類、石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などがある。

上記のような希釈剤は、単独または2種以上の混合物として用いられる。

これを加熱して希釈剤を除き表面を乾燥させる。

または本発明のソルダーレジストをPETフィルムなど適当な基材の上に塗布して一旦乾燥させたいわゆるドライフィルムの形態とし、回路の上に圧着して用いることもできる。

その後レーザー光の直接照射あるいはパターンを形成したフォトマスクを通し選択的に高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の活性光線により露光

knowledge .

Furthermore it is possible to use additive of public knowledge like the thickener , silicone type , fluorine type , polymer or other foam inhibitor and/or leveling agent , silane coupling agent or other adhesion-imparting agent of thermal polymerization inhibitor , Aerosil , [oruben ] or other public knowledge of colorant , hydroquinone , hydroquinone monomethyl ether , phenothiazine or other public knowledge of according to need phthalocyanine \*blue , phthalocyanine \*green , iodine \*green , disazo yellow , Crystal Violet , titanium dioxide , carbon black , naphthalene black or other public knowledge .

【0012】

photosensitive resin composition which configuration is done makes ink condition from these component including suitable diluent , application does in substrate and can use.

In addition it processes photosensitive resin composition of this invention , beforehand in the so-called dry film and pastes together in printed circuit board and can use.

this way it exposes to resist film which was formed on circuit board ,with selectively irradiation , furthermore it is possible to form microscopic pattern by thefact that unexposed part is removed with aqueous alkali solution .

【0013】

Below you explain concerning method of use of solder resist of this invention .

It makes form of ink in this solder resist including diluent , in printed circuit board which beforehand formed circuit application it does in the entire surface with screen printing or curtain coater , spin coater , spray coater etc.

As diluent , there are methylethyl ketone or other ketones ether or other glycol ether , a ethylacetate and a acetic acid esterified compound or other esters , petroleum naphtha , solvent naphtha or other petroleum solvent etc of theabove-mentioned glycol ether .

As description above diluent is used as blend of one or two kinds or more .

Heating this, it dries surface excluding diluent .

Or application doing solder resist of this invention on suitable substrate , such as PET film it makes form of so-called dry film which it dries once, pressure bonding does on circuit and it is possible also to use.

After that through photomask which formed direct lighting or the pattern of laser light it exposes with selectively high pressure mercury lamp , metal halide lamp or other actinic

し、未露光部分を現像液で現像しパターンを形成させる。

さらに必要に応じ光照射後、現像の前に適度な加熱を行うことで光照射部分のみの架橋反応を促進しコントラストを高めることができる。

この加熱は 40~130 deg C の範囲で行うことが望ましい。

パターン形成するための現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液が使用できる。

メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、シクロヘキサノン等の有機溶剤も使用することもできるが、作業環境上アルカリ水溶液を使用することが望ましい。

パターン形成後に 100~200 deg C での加熱処理を行うことにより、ソルダーレジストとしての諸特性を満足する永久保護膜が得られる。

また熱処理後、必要に応じ紫外線などの活性エネルギー線の露光を行ってもよい。

【0014】

#### 【実施例】

以下に製造例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、「部」および「%」とあるのは、特に断りのないかぎりすべて重量基準である。

【0017】

#### 【実施例 1】

樹脂 1 75 部

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量 214) 35 部

light , develops unexposed part with developer and forms pattern .

Furthermore promotes crosslinking reaction only of photoirradiated part amount by fact that it heats suitable after illumination and before development according to need and it is possible to raise contrast .

As for this heating it is desirable to do in range of 40 - 130 deg C.

You can use sodium hydroxide , potassium hydroxide , tetramethyl ammonium hydroxide or other aqueous alkali solution as developer in order pattern formation to do.

It can also use also methylethyl ketone , methyl cellosolve , cyclohexanone or other organic solvent , but it is desirable to use aqueous alkali solution on work environment .

permanent protective film which satisfies characteristics by doing heat treatment with 100 - 200 deg C after pattern formation , as solder resist is acquired.

In addition it is possible to expose ultraviolet light or other irradiation after thermal processing , according to need.

【0014】

#### [Working Example(s)]

Showing Production Example , Working Example and Comparative Example below, you explain this invention concretely, but the this invention is not something which is limited in this.

Furthermore, if "part" or "%" with as for certain, there is notespecially notice, it is a weight basis entirely.

【0017】

#### [Working Example 1]

resin 1 75 section

cresol novolac type epoxy resin (epoxy equivalent 214 ) 35 sections

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート				5部
di pentaerythritol hexa acrylate				5 sections
2、2-ジメ	トキシ-2-フェニルアセトフェノン			
2 and 2-di *	[tokishi] - 2 -phenyl acetophenone			
Irgacur	re651 (チバガイギー社製光ラジカル重合開始剤) 5部			

Irgacu	R e651 (Ciba-Geigy make photoradical polymerization initiator ) 5 part											
Irgacu	re261 (チバガイギー社製光カチオン重合開始剤) 4. 8 部											
Irgacu	R e261 (Ciba-Geigy make photocationic polymerization initiator ) 4.8 part											
硫酸バリウム												30部
barium sulfate												30 sections
タルク												20部
talc												20 sections
アエロジル												2部
Aerosil												2 sections
フタロシアニングリーン												1部
phthalocyanine green												1 section
消泡剤												2部
foam inhibitor												2 sections

【0018】

[0018]

【比較例 1】

[Comparative Example 1]

樹脂 1												75部
resin 1												75 sections
クレゾールノホラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量 214)												35部
[kureso ] * [runoho ] * rack type epoxy resin (epoxy equivalent 214 )												35 sections
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート												5部
di pentaerythritol hexa acrylate												55 part
Irgacu	re907 (チバガイギー社製光重合開始剤)											5部
Irgacu	Ciba-Geigy make photoinitiator R e907											55 part
ジエチルチオキサントン												1部
diethyl thioxanthone												11 part

硫酸バリウム												30部
barium sulfate												30 sections
タルク												20部
talc												20 sections
アエロジル												2部
Aerosil												22 part
フタロシアニングリーン												1部
phthalocyanine green												11 part
消泡剤												2部
foam inhibitor												22 part

【0019】

[0019]

【比較例 2】

[Comparative Example 2]

ポリビニルフェノール(丸善マルカリンカーM	数平均分子量6000) 75部											
Maruzen Maruka Linker Mpoly vinyl phenol	number-average molecular weight 6000) 75 section											
ビスフェノールーAージグリシジルエーテル												90部
bisphenol - A-di glycidyl ether												90 sections
Irgacur	e261 (チバガイギー社製光カチオン重合開始剤) 4. 8 部											
Irgacur	E261 (Ciba-Geigy make photocationic polymerization initiator ) 4.8 part											
イソプロピルチオキサントン												2. 4部
isopropyl thioxanthone												2.4 Section
フタロシアニングリーン												1 部
phthalocyanine green												1 section
カルビトールア	セテート											60部
[karubitoorua ]	[seteeto ]											60 sections

【0020】

[0020]

上記配合成分を各々予備混練後、3本ロールミルで2回混練し、レジストインキを調製した。

このレジストインキをスクリーン印刷法によりプリント基板の全面に塗布した。

熱風循環炉にいれ、80 deg Cで30分間乾燥後室温まで冷却し、乾燥塗膜を得た。

50乃至200ミクロンのラインパターンを有するフォトマスクを塗膜面に接触させ、オク製作所製メタルハライドランプを用いて露光した。

露光量は300乃至1000mJ/cm<sup>2</sup>として、300mJ/cm<sup>2</sup>については露光後80 deg C、5分加熱し架橋を促進させた。

次に2%水酸化ナトリウム水溶液を現像液とし、1分間現像を行い、水洗乾燥した。

現像後各々のラインパターンが脱落せずに残ったものを○、脱落したものを×として、レジストインキの解像度を比較し、表1に示した。

実施例1に示される本発明の感光性樹脂は、低露光時に於いて高解像度であることが示された。

一方、カチオン系の開始剤を含有しない比較例1や、フェノール樹脂にアクリル基が導入されておらず、カチオン系の開始剤のみ含有する比較例2では、露光量が小さくなると、細かいパターンを形成することができない。

【0021】

【表1】

After each preparatory kneading, twice kneading above-mentioned mixed in component with 3-roll mill, it manufactured resist ink.

this resist ink application was done in entire surface of print substrate with screen printing method.

You inserted in hot air circulating furnace, with 80 deg C cooled to 30 min drying rear chamber warm, acquired dry paint film.

photomask which possesses line pattern of 50 to 200micron contacting paint film surface, it exposed ORC Manufacturing Co. Ltd. (DB 69-069-5143) make making use of metal halide lamp.

exposure dose after exposing 80 deg C, 5 min heated crosslinking as 300 to 1000mJ/cm<sup>2</sup>; SP>2</SP>; concerning and and 300 mJ/cm<sup>2</sup>; SP>2</SP>; promoted.

It designated 2% sodium hydroxide water solution as developer next, did 1 minute development, the water wash dried.

After developing each line pattern do flaking, it compared resolution of the resist ink those which remain 0, with those which fall off as X, showed in Table 1.

As for photosensitive resin of this invention which is shown in Working Example 1, at time of low exposure regarding, being a high contrast was shown.

On one hand, acrylic group without being introduced by Comparative Example 1 and the phenolic resin which do not contain initiator of cationic type, only initiator of cationic type with Comparative Example 2 which is contained, when exposure dose becomes small, it is not possible to form small pattern.

[0021]

[Table 1]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
1000mJ / cm <sup>2</sup>	200 $\mu$	○	○	○
	100 $\mu$	○	○	×
	50 $\mu$	○	×	×
500mJ / cm <sup>2</sup>	200 $\mu$	○	○	×
	100 $\mu$	○	×	×
	50 $\mu$	○	×	×
300mJ / cm <sup>2</sup>	200 $\mu$	○	×	×
	100 $\mu$	○	×	×
	50 $\mu$	○	×	×

【0023】

【0023】

【比較例 3】

【Comparative Example 3】

樹脂2												70部
resin 2												700 part
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量 214)												30部
[kureso] * [runoho] * rack type epoxy resin (epoxy equivalent 214)												30 sections
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート												10部

di pentaerythritol hexa acrylate										100 part
Irgacu	re651 (チバガイギー社製光ラジカル重合開始剤) 5部									
Irgacu	R e651 (Ciba-Geigy make photoradical polymerization initiator ) 5 part									
Irgacu	re261 (チバガイギー社製光カチオン重合開始剤) 1部									
Irgacu	R e261 (Ciba-Geigy make photocationic polymerization initiator ) 1 part									
ジエチルチオキサントン										1部
diethyl thioxanthone										1 section
ジシアンジアミド										2部
dicyanodiamide										2 sections
硫酸バリウム										30部
barium sulfate										300 part
タルク										20部
talc										200 part
アエロジル										2部
Aerosil										2 sections
フタロシアニングリーン										1部
phthalocyanine green										1 section
消泡剤										2部
foam inhibitor										2 sections

上記配合成分を混練し、実施例 2 と同様に塗布、乾燥、現像、露光、熱硬化を行い、ソルダーレジストパターンを形成した。

この基板を実施例 2 と同様にメッキ処理し、セロハンテープによるピーリングテストを行ったところ、現像されたレジストのパターン境界部に於いてレジストの剥離が観察された。

一方基板を実施例 2 と同様の条件でプレッシャークッカー試験を行ったところ、レジスト膜に膨れが観察され、テープピーリング試験により剥

Kneading above-mentioned mixed in component , application , it dried in same way as Working Example 2 , it developed, it exposed, thermal curing , formed solder resist pattern .

this substrate was done plating in same way as Working Example 2 , when the peeling test was done with cellophane tape , regarding to pattern boundary section of resist which was developed, exfoliation of resist was observed.

On one hand when pressure cooker test was done with condition which is similar to Working Example 2 , swelling was observed substrate by resist film , peeled off with tape



離した。

[0015]

【製造例】

イソホロンジイソシアネート 190 部、カルビトールアセテート 180 部を攪拌機及び冷却器のついた反応容器中に入れ、60 deg C に加熱する。

ペンタエリスリトールトリアクリレート 360 部、ソルベントナフサ 90 部、ジブチルスズジラウレート 2 部、及びハイドロキノモノメチルエーテル 0.5 部を混合した溶液を、反応容器に 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌を続けた。

別途フェノールノボラック樹脂 500 部をカルビトールアセテート 500 部に 65 deg C で加熱溶解させて上記反応溶液に加え 60 deg C で 20 時間反応させた。

これを樹脂 1 とする。

[0016]

【比較製造例】クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量 214)1070 部をカルビトールアセテート 620 部に加え 90 deg C で加熱溶解させた。

アクリル酸 400 部、重合禁止剤(p-メトキシフェノール)1 部、ベンジルジメチルアミン 6 部を加え攪拌しながら 110 deg C で 20 時間反応させた。

さらに無水テトラヒドロフタル酸 370 部を加え、100 deg C で 4 時間反応させて、酸価 50mgKOH/g の感光性オリゴマー溶液を得た。

これを樹脂 2 とする。

[0024]

【発明の効果】

以上のように本発明の感光性樹脂組成物を使用したソルダーレジストは、有機溶剤を使用しない水系の現像液で現像可能で、かつ従来のフェノール樹脂をベースとした感光性樹脂組成物に比べ高感度である。

また耐メッキ性、耐プレッシャークッカー性等の諸性能に優れている。

従って一般のプリント配線板用としてはもちろんのこと、IC のパッケージや、ビルドアップ用内層剤といった高度な利用分野にも対応できる優れたソルダーレジストが得られる。

peeling test .

[0015]

[Production Example(s)]

You insert isophorone diisocyanate 190 section and carbitol acetate 180 section in reactor where mixer and cooler are attached, heat to 60 deg C.

pentaerythritol triacrylate 360 section and solvent naphtha 90 section, 1 hour applying solution which mixes dibutyl tin laurate 2 part , and hydroquinone monomethyl ether 0.5 part , in reactor , it dripped, furthermore continued 2 hours churning.

In carbitol acetate 500 section thermal decomposition doing separate phenol novolak resin 500 section with 65 deg C, 20 hours it reacted with 60 deg C in addition to the above-mentioned reaction solution .

This is designated as resin 1.

[0016]

thermal decomposition it did with 90 deg C {Comparative Production Example } cresol novolac type epoxy resin (epoxy equivalent 214 ) 1070 sections in addition to carbitol acetate 620 section.

While agitating acrylic acid 400 section, polymerization inhibitor (p-methoxyphenol ) including 1 part , benzyl dimethyl amine 6 part 20 hours it reacted with 110 deg C.

Furthermore 4 hours reacting with 100 deg C including tetrahydrophthalic acid anhydride 370 section, it acquired photosensitive oligomer solution of acid number 50mg KOH/g .

This is designated as resin 2.

[0024]

[Effects of the Invention]

Like above solder resist which uses photosensitive resin composition of this invention with developable , is high sensitivity with developer of aqueous system which does not use organic solvent in comparison with photosensitive resin composition which at same time designates the conventional phenolic resin as base .

In addition it is superior in plating resistance , resistance pressure cooker characteristic or other performance .

Therefore as one for general printed circuit board , of course, it can correspond to also high-level use field such as package of IC and inner layer agent for the build up solder resist which is superior it is acquired.